УДК 550.4.02+549.746.2

Этот доклад был опубликован в сборнике конференции "Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского". Выпуск 22. Пермь 2019. Стр. 128–134.



А.А. Авакян
г. Красноярск

О ГЕНЕЗИСЕ И СВОЙСТВАХ ХАЛЬКОНАТРОНИТА

Исследовано взаимодействие насыщенного водного р–ра ацетата меди с насыщенными водными р–рами гидрокарбоната натрия и троны при комнатных условиях, приводящее к образованию хальконатронита $Na_2Cu(CO_3)_2{\times}3H_2O$. Предложены методики синтеза этого минерала. Выявлено образование тетрагидроксокуприта натрия при взаимодействии водных р–ров солей меди с избытком водного р–ра натрона. Обнаружено образование псевдоморфоз малахита по хальконатрониту в р–ре угольной кислоты. Выявлены причины ошибочных данных о $Na_2Cu(CO_3)_2{\times}3H_2O$.

Илл. 4, библ. 8.

Ключевые слова: хальконатронит, познякит, методики синтеза, двойные карбонаты, куприты, $Na_3[Cu_2(CO_3)_3(OH)]{\times}4H_2O$.



Хальконатронит был открыт в **1955** году среди продуктов коррозии на древних бронзовых изделиях из Египта; позднее обнаружен в природе. Имеющаяся в литературе информация о его свойствах противоречива: в [**1**] утверждается, что он «частично растворим в H_2O»; в [2] — что он «может быть образован осаждением из насыщенного раствора высокорастворимого комплекса $Na_2Cu(CO_3)_2$», однако негидратированное соединение $Na_2Cu(CO_3)_2$ (хуангодойит), согласно [3], «нерастворимо в воде, но гидратируется в хальконатронит за часы». В [**4** стр. **164**] описано, что небольшие количества чистого хальконатронита «перемешивали при **25** °C с водой и с 0,1M водным раствором карбоната натрия. В обоих случаях разложение хальконатронита до CuO наблюдалось в течение **24** часов». В [**4** стр. **166**] говорится о невыясненности вопроса о водных комплексах меди, ответственных «за тёмно–синюю окраску растворов», из которых кристаллизуется хальконатронит; но поддерживается предположение, что он «продуцируется из растворов, которые содержат значительные концентрации тёмно–синего иона бис(карбонато)купрата(II) $[Cu(CO_3)_2]^{2-}$», что противоречит утверждению из [3] о нерастворимости в воде $Na_2Cu(CO_3)_2$.

Информация об искусственном синтезе и исследованиях купрокарбонатов натрия подытожена в [5]; хальконатронит синтезировали в воде из разных солей меди, $NaHCO_3$ и смесей $NaHCO_3$ с Na_2CO_3.

Новые результаты и их обсуждение

Опытным путём были установлены оптимальные условия синтеза хальконатронита из $NaHCO_3$ и $Cu(CH_3CO_2)_2{\times}H_2O$: насыщенные водные р–ры $NaHCO_3$ и $Cu(CH_3CO_2)_2{\times}H_2O$ быстро смешиваются при комнатной t ° с соотношением объё-

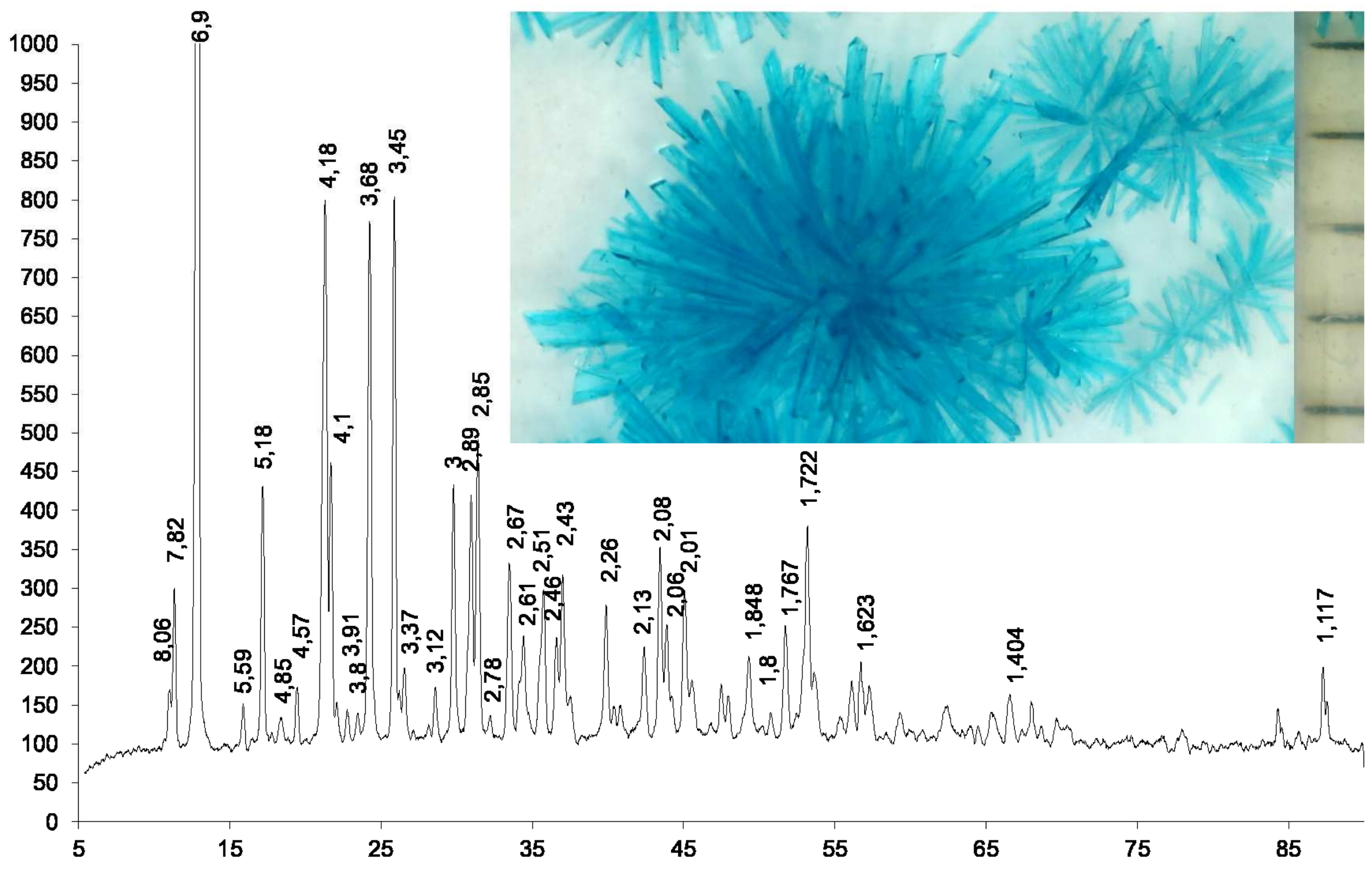
мов, соответственно, 7,5÷1; результирующий р–ор перемешивается полторы минуты и оставляется в широкодонной неплотно прикрытой ёмкости *неподвижно* на сутки. Практически сразу выпадает белый сравнительно объёмистый, выглядящий аморфным, осадок гидроксосо̀ли. Примерно за два часа возникают плавающие на поверхности р–ра и находящиеся в осадке затравочные сферолиты из игольчатых светло–синих с серо–зелёным оттенком кристаллов хальконатронита. За сутки они вырастают, некоторые до ≈ 8мм; белый осадок практически растворяется, а р–ор полностью обесцвечивается. Раствор плавно сливается, после чего *быстро*, не дожидаясь их обсыхания, полученные кристаллы многократно с силой отжимаются между сухими листами впитывающей бумаги.

На дифрактограмме рентгенофазового анализа полученного этим методом хальконатронита (см. илл. 1), сделанной в лаборатории рентгеновских и спектральных методов анализа в институте химии и химической технологии СО РАН на приборе «ДРОН–3» зав. лаб. д.т.н. Жижаевым А.М., *все* пики принадлежат хальконатрониту, т.е. он монофазный и чистый. Следует отметить, что отжимание между листами впитывающей бумаги (*без* промывания водой) позволяет получить продукт, практически не содержащий компонентов исходного р–ра.

Затем синтез по вышеописанной методике был повторен с заменой части ацетата меди на сульфат $CuSO_4 \times 5H_2O$. Несмотря на то, что главным медь содержащим компонентом раствора был ацетат, сделанная Жижаевым А.М. дифрактограмма показала, что полученные сферолиты главным образом состоят из *позняккита* $3Cu(OH)_2 \times CuSO_4 \times H_2O$; хальконатронит в них присутствует в меньшем количестве, и имеется примесь натрона $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ (илл. 2). Внешне эти сферолиты отличались от сферолитов чистого хальконатронита бо̀льшим блеском, несколько большей толщиной кристаллов, большей твёрдостью и меньшим серо–зелёным оттенком. Этот эксперимент явственно показывает, что использование разных водорастворимых солей меди в подобных синтезах может приводить к разным продуктам, что связано с различной устойчивостью соответствующих гидроксосолей в карбонатных р–рах. Внешнее сходство получаемых сферолитов и присутствие в них хальконатронита могло приводить к ошибкам в описаниях свойств последнего.

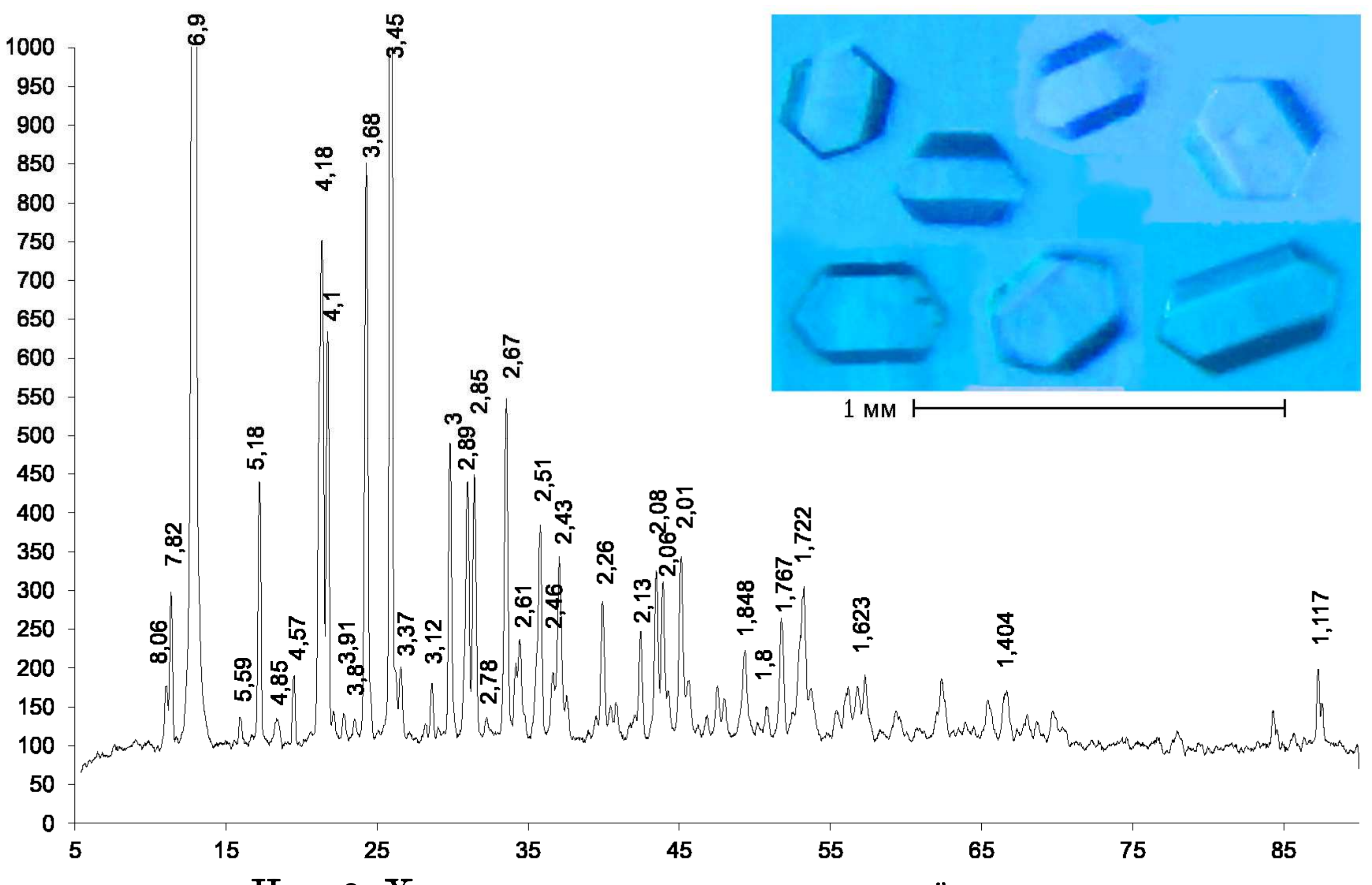
Следует отметить, что если после появления затравочных сферолитов перемешать р–ор, превращение белого осадка в кристаллы может завершиться за минуту; однако в этом случае их размер будет очень мелким.

Синтез по этой же методике из ацетата меди (*без* сульфата) и троны $NaHCO_3 \times Na_2CO_3 \times 2H_2O$ (соотношение объёмов насыщенных р–ров такое же: соответственно, 1÷7,5) после минутного перемешивания приводит к прозрачному очень тёмно–синему раствору, подобному по цвету водным растворам аммиакатов солей Cu^{2+}. Возникающий при соприкосновении р–ров аморфный продукт за эту минуту растворяется, и за последующие сутки на дне образуется нацело кристаллический осадок из отдельных шестигранников, в проходящем свете две грани которых кажутся тёмными полосами (илл. 3). На сделанной Жижаевым А.М. рентгенофазовой

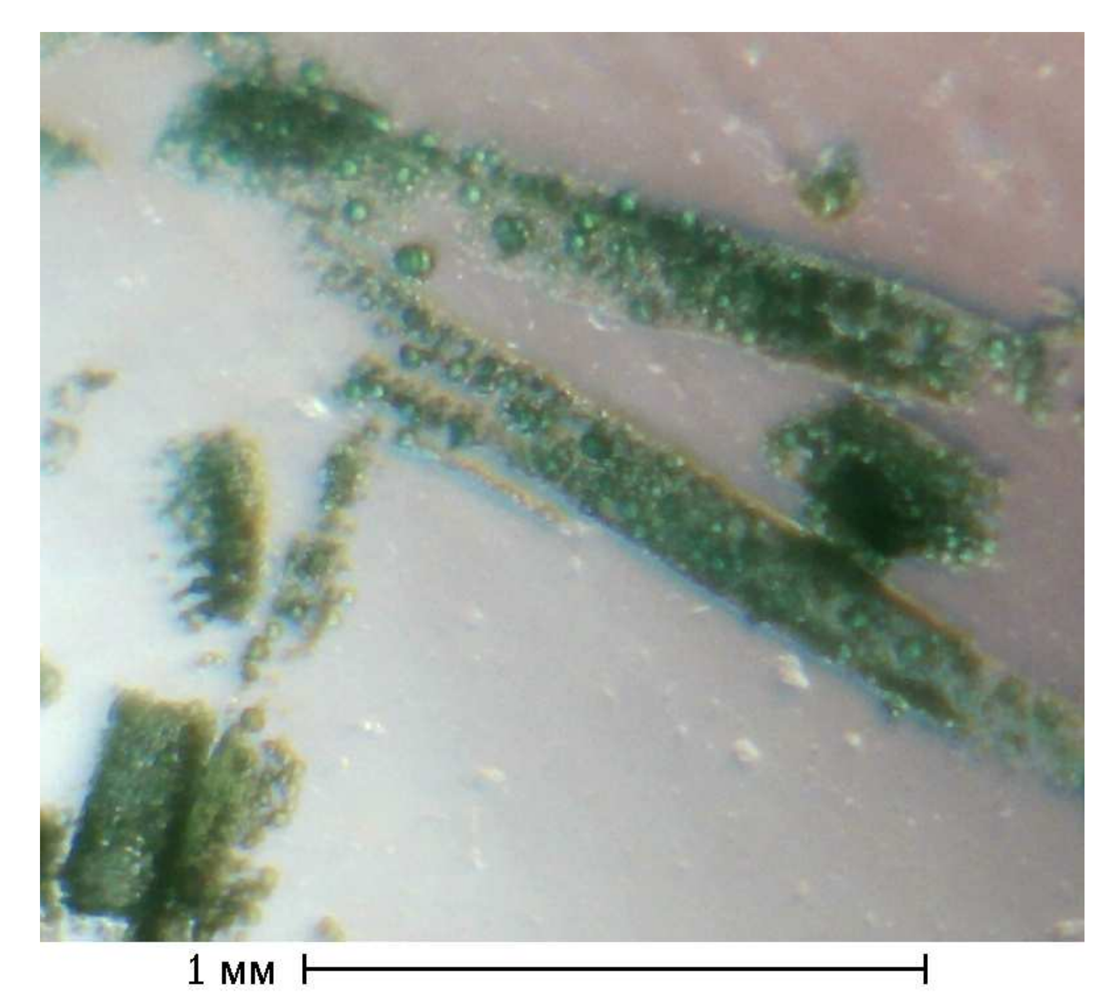


Илл. 1. Халконатронит, синтезированный из гидрокарбоната натрия

Илл. 2. Познякит, халконатронит и натрон. Шестилучевые звёздочки — познякит, пятилучевые — халконатронит, крестики — натрон



Илл. 3. Хальконатронит, синтезированный из троны



Илл. 4. Псевдоморфозы малахита по хальконатрониту

дифрактограмме этих кристаллов *все* пики принадлежат халльконатрониту, однако при сравнении с дифрактограммой халльконатронита, полученного из $NaHCO_3$, видно заметное различие в интенсивностях линий. Это выявляет связь между отклонениями этой интенсивности от «эталонных» данных и условиями кристаллизации.

В [6] и [7] утверждается, что при реакции между водными р–рами ацетата меди и гидрокарбоната натрия кристаллизуется не халльконатронит, а соединение состава $Na_3[Cu_2(CO_3)_3(OH)]\times4H_2O$. В [5] сказано, что под давлением CO_2 50 атмосфер аморфный основный карбонат меди реагирует с р–ром $NaHCO_3$ или Na_2CO_3 с образованием соединения $Na_2Cu_6O(CO_3)_6\times12H_2O$ (т.е. $Na_2CO_3\times5CuCO_3\times$ $\times CuO\times12H_2O$). В [8] выявлено, что рентгенофазовые дифрактограммы халльконатронита и $Na_3[Cu_2(CO_3)_3(OH)]\times4H_2O$ почти совпадают, а при попытках синтезировать $Na_3[Cu_2(CO_3)_3(OH)]\times4H_2O$ получается только халльконатронит, из чего был сделан вывод, что $Na_3[Cu_2(CO_3)_3(OH)]\times4H_2O$ не существует. Следует заметить, что халльконатронит, содержащийся в вышеописанном образце познякита, синтезированном в настоящем исследовании в присутствии $CuSO_4\times5H_2O$, имеет именно те отклонения на дифрактограмме, которые приписываются $Na_3[Cu_2(CO_3)_3(OH)]\times$ $\times4H_2O$: JCPDS 28–1084.

Сульфат $CuSO_4\times5H_2O$ является наиболее доступным соединением меди, и ацетат меди чаще всего синтезируют из него, не всегда учитывая стойкость гидроксосульфатов меди (в настоящем исследовании $Cu(CH_3CO_2)_2\times H_2O$ был синтезирован путём обжига металлической меди с образованием CuO и стравливанием последнего кипячением с 70% CH_3CO_2H). Примеси, в частности $(SO_4)^{2-}$, впоследствии при попытке синтезировать халльконатронит могут образовывать иные соединения (такие, как познякит). Разная концентрация карбонатов натрия в растворе, разное соотношение реагентов и присутствие примесей объясняют отклонения на дифрактограммах, ошибочно принятые за $Na_3[Cu_2(CO_3)_3(OH)]\times4H_2O$, JCPDS 28–1084. Кроме того, нестабильность халльконатронита в чистой воде при промывании его водой в целях «очистки» может создать примеси оксо– и гидроксосоединений (в настоящей работе *все* образцы отжимались между листами впитывающей бумаги и *не* были промыты).

Свойства синтезированного халльконатронита таковы: он *нерастворим* и устойчив в насыщенном водном р–ре $NaHCO_3$ (р–ор *не* окрашивается) и очень малорастворим в насыщенном водном р–ре $Na_2CO_3\times10H_2O$ (р–ор окрашивается в слабый светло–голубой цвет). Таким образом, он *не* может быть причиной очень тёмно–синей окраски водных р–ов, возникающей при добавлении насыщенных р–ов солей меди к взятому в избытке насыщенному р–ру $Na_2CO_3\times10H_2O$.

В настоящем исследовании было выявлено, что эту тёмно–синюю окраску придаёт *тетрагидроксокуприт натрия* $Na_2Cu(OH)_4$. Механизм его образования таков: гидролиз солей меди, являющийся первой стадией, создаёт амфотерный гидроксид $Cu(OH)_2$, реагирующий с Na_2CO_3 как кислота, достаточно сильная, чтобы вытеснить у́гольную кислоту по второй ступени её диссоциации, связывая один из атомов натрия Na_2CO_3 с образованием гидрокарбоната и гидроксокуприта

натрия:

$2Na_2CO_3 + Cu(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaHCO_3 + Na_2Cu(OH)_4$.

Причём было обнаружено, что малейший избыток гидроксокуприта по отношению к гидрокарбонату приводит к реакции образования CuO. В частности, смесь насыщенных р–ров $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ и NaOH превращает $Cu(OH)_2$ в CuO, полностью обесцвечиваясь за неделю. Примечательно, что при этом CuO возникает (помимо дна ёмкости) в микротрещинках стекла (на стенках пробирки), делая их ярко–чёрными, т.е. эта реакция катализируется шероховатыми поверхностями.

Если концентрированный водный р–ор $Na_2Cu(OH)_4$, полученный растворением $Cu(OH)_2$ в р–ре NaOH, смешать с насыщенным водным р–ром $NaHCO_3$ с соотношением объёмов ≈ **1÷1**, то за несколько часов на дне образуется осадок, который за последующие несколько суток темнеет (образуется CuO). При добавлении к насыщенному водному р–ру $Na_2Cu(OH)_4$ ничтожного количества насыщенного водного р–ра $NaHCO_3$ за сутки образуется чёрный осадок CuO (при этом бо̀льшая часть $Na_2Cu(OH)_4$ в реакции не задействуется, т.е. раствор не обесцвечивается). Примечательно, что реакция водных р–ров $Na_2Cu(OH)_4$ с газообразным CO_2 приводит именно к CuO.

Важно отметить, что при определённых условиях CuO оказывается результатом взаимодействия водных р–ров солей меди с избытком водного р–ра $Na_2CO_3 \times$ $\times 10H_2O$; это является доказательством, что в этих р–рах образуется $Na_2Cu(OH)_4$.

Нужно отметить, что в чистой воде халькoнатронит не растворяется, а медленно разлагается: если вода имеет комнатную t°, явные признаки разложения проявляются в начале третьей минуты (он темнеет, теряет прозрачность). Однако до полного разложения может пройти более **24** часов. Следует констатировать, что при гидролизе халькoнатронита образуются карбонаты натрия, повышение концентрации которых в р–ре может замедлить разложение.

В насыщенном (при комнатной t°) р–ре CO_2 в H_2O халькoнатронит полностью метасоматирует в малахит за сутки: его кристаллы сохраняют исходную форму, но превращаются в совокупность выглядящих как икринки конкреций малахита (илл. **4**). Это может не только объяснить генезис ряда образцов природного малахита, но и стать важным способом его искусственного получения.

Предложенные в настоящей работе легко воспроизводимые простые методики синтеза чистого халькoнатронита делают его доступным, должны помочь исследовать этот минерал и делают понятным его генезис как в природе, так и в техногенной сфере. Выявление образования гидроксокупритов проясняет множество процессов в химии и геохимии меди.

Автор выражает благодарность зав. лаб. рентгеновских и спектральных методов анализа института химии и химической технологии СО РАН д.т.н. Жижаеву А.М. за выполнение рентгенофазового анализа.

Библиографический список

1. *Anthony J.W., Bideaux R.A.*.. Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151–1110, USA. http://www.handbookofmineralogy.org/

2. *Scott D.A.* Copper and Bronze in Art: corrosion, colorants, conservation. Getty Publications, 2002. P. 111.
3. American Mineralogist. Volume 91, 2006, P. 1204.
4. *Pollard A.M., Thomas R.G.*. The synthesis and composition of georgeite and its reactions to form other secondary copper(II) carbonates. Mineralogical Magazine. June 1991. Vol. 55.
5. Gmelin handbook of inorganic chemistry. Kupfer: Teil B — Lieferung 3. Springer–Verlag Berlin Heidelberg GMBH. 1965. P. 1003–1005.
6. *Sengupta AK, Nandi AK.* Complex carbonates of copper (II). J Inorg Nucl Chem. 1974; 36:2479–84.
7. *Eggert G.* A short history of GIMME Research. Glass Deterioration Colloquium — Extended Abstracts. Session II. State Academy of Art and Design Stuttgart. 2015. P. 32.
8. *Eggert G., Fischer A., Dinnebier R.E.* One heritage corrosion product less: basic sodium copper carbonate. Heritage Science. July 2016.

ABOUT THE GENESIS AND PROPERTIES OF THE CHALCONATRONITE

A.A. Avakyan
solanin@yandex.ru

The chalconatronite $Na_2Cu(CO_3)_2{\times}3H_2O$ was synthesized from the saturated water solution of the copper acetate + the saturated water solution of the sodium hydrocarbonate and of the trona at room temperature. The methods of synthesis of the chalconatronite was elaborated. The sodium tetrahydroxocuprate(II) was identified in reactions of Cu^{2+} salts solutions + excess solution of $Na_2CO_3{\times}10H_2O$. The metasomatism in the CO_2/H_2O solution: chalconatronite → malachite — was discovered. The errors in information of the $Na_2Cu(CO_3)_2{\times}3H_2O$ was fixed.

Keywords: chalconatronite, posnjakite, methods of synthesis, double carbonates, sodium tetrahydroxocuprate(II), $Na_3[Cu_2(CO_3)_3(OH)]{\times}4H_2O$.

